

RO/KR 22.12.2003

Rec'd PCT/PTO 24 JUN 2005
#2

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0087217

Application Number

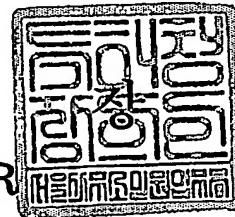
출원년월일 : 2002년 12월 30일
Date of Application

출원인 : 학교법인 건국대학교
Applicant(s) KONKUK UNIVERSITY

2003 년 11 월 19 일



특허청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 명세서 등 보정서
 【수신처】 특허청장
 【제출일자】 2003.05.22

【제출인】
 【명칭】 학교법인 건국대학교
 【출원인코드】 2-1999-044996-7
 【사건과의 관계】 출원인

【대리인】
 【명칭】 청운특허법인
 【대리인코드】 9-2002-100001-8
 【지정된변리사】 이철, 이인실, 최재승, 신한철
 【포괄위임등록번호】 2002-073041-1

【사건의 표시】
 【출원번호】 10-2002-0087217
 【출원일자】 2002.12.30
 【발명의 명칭】 유기 템플레이트 배재하의 가변 온도를 이용한 ZSM-5의 제조 방법

【제출원인】
 【접수번호】 1-1-2002-0438628-18
 【접수일자】 2002.12.30
 【보정할 서류】 명세서등
 【보정할 사항】
 【보정대상항목】 별지와 같음
 【보정방법】 별지와 같음

【보정내용】 별지와 같음
 【취지】 특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인
 청운특허법인 (인)

【수수료】

【보정료】	0 원
【추가심사청구료】	0 원
【기타 수수료】	0 원
【합계】	0 원

1020020087217

출력 일자: 2003/11/25

【첨부서류】

1. 보정내용을 증명하는 서류_1통

1020020087217

출력 일자: 2003/11/25

【보정대상항목】 식별번호 83

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=67$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.50$

【보정대상항목】 식별번호 89

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=56$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.50$

【보정대상항목】 식별번호 95

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.10$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.50$

【보정대상항목】 식별번호 101

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.50$

1020020087217

출력 일자: 2003/11/25

【보정대상항목】 식별번호 107

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.50$

【보정대상항목】 식별번호 113

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.14$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.50$

【보정대상항목】 식별번호 119

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.09$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.50$

【보정대상항목】 식별번호 125

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.14$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.50$

1020020087217

출력 일자: 2003/11/25

【보정대상항목】 식별번호 131

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.50$

【보정대상항목】 식별번호 137

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=15.00$

【보정대상항목】 식별번호 143

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=29$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.50$

【보정대상항목】 식별번호 149

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.10$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.50$

1020020087217

출력 일자: 2003/11/25

【보정대상항목】 식별번호 155

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=22$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.085$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.50$

【보정대상항목】 식별번호 161

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.07$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=22.50$

【보정대상항목】 식별번호 167

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.12$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=27.00$

【보정대상항목】 식별번호 173

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.125$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=27.00$

1020020087217

출력 일자: 2003/11/25

【보정대상항목】 식별번호 179

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.12$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=27.00$

【보정대상항목】 식별번호 185

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=56$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.11$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=27.00$

【보정대상항목】 식별번호 191

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=56$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=27.00$

【보정대상항목】 식별번호 197

【보정방법】 정정

【보정내용】

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=67$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.13$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=27.00$

【서지사항】

【서류명】	서지사항 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.01.14
【제출인】	
【명칭】	학교법인 건국대학교
【출원인코드】	2-1999-044996-7
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【명칭】	청운특허법인
【대리인코드】	9-2002-100001-8
【지정된변리사】	이철, 이인실, 염승윤, 최재승, 신한철
【포괄위임등록번호】	2002-073041-1
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2002-0087217
【출원일자】	2002.12.30
【발명의 명칭】	유기 템플레이트 배재하의 가변 온도를 이용한 ZSM-5의 제조 방법
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-02-0438628-18
【접수일자】	2002.12.30
【보정할 서류】	특허출원서
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	발명자
【보정방법】	정정
【보정내용】	
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김화중
【성명의 영문표기】	KIM, Wha Jung
【주민등록번호】	551201-1005216
【우편번호】	435-045
【주소】	경기도 군포시 광정동 한양아파트 1207동 1402호
【국적】	KR

1020020087217

출력 일자: 2003/11/25

【발명자】

【성명의 국문표기】 김신동
【성명의 영문표기】 KIM, Shin Dong
【주민등록번호】 691107-1621816
【우편번호】 110-542
【주소】 서울특별시 종로구 창신2동 23-502
【국적】 KR

【취지】 특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인 청운특허법인 (인)

【수수료】

【보정료】 0 원
【기타 수수료】 0 원
【합계】 0 원

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002. 12. 30
【발명의 명칭】	유기 템플레이트 배재하의 가변 온도를 이용한 ZSM-5의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	Method for preparing ZSM-5 using variable temperature without organic template
【출원인】	
【명칭】	학교법인 건국대학교
【출원인코드】	2-1999-044996-7
【대리인】	
【명칭】	청운특허법인
【대리인코드】	9-2002-100001-8
【지정된변리사】	이철, 이인실, 염승윤, 최재승, 신한철
【포괄위임등록번호】	2002-073041-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김화종
【성명의 영문표기】	KIM, Wha Jung
【주민등록번호】	551201-1005216
【우편번호】	435-045
【주소】	경기도 군포시 광정동 한양아파트 1207동 1402호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김신동
【성명의 영문표기】	KIM, Shin Dong
【주민등록번호】	691107-1621816
【우편번호】	110-542
【주소】	서울특별시 종로구 창신2동 23-502
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	임창환
【성명의 영문표기】	LIM, Chang Hwan

20020087217

출력 일자: 2003/11/25

【주민등록번호】 670925-1466912
【우편번호】 302-756
【주소】 대전광역시 서구 갈마2동 경성큰마을아파트 108동 2006호
【국적】 KR
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인
청운특허법인 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 37 면 37,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 0 항 0 원
【합계】 66,000 원
【감면사유】 학교
【감면후 수수료】 33,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 유기 템플레이트 배재하의 가변 온도를 이용한 ZSM-5의 제조방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 실리카 원, MOH(M은 알칼리 금속이온 또는 알칼리 토금속 이온) 및 물을 혼합하여 얻은 제1수용액, 및 알루미나 원, MOH 및 물을 혼합하여 얻은 제2수용액의 혼합물에 물을 더욱 첨가하여 SiO_2 100몰에 대해서 M_2O 7~14몰, H_2O 1500~4200몰, 및 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 20~100이 되도록 출발 조성을 조절하여 180~190°C의 온도에서 2~20시간 동안 반응시켜 핵 생성 반응을 유도한 다음, 150~170°C에서 10~200시간 동안 결정화 반응을 수행하여 100%의 결정화도 및 결정의 크기를 임의로 조절할 수 있는 양질의 ZSM-5를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 유기 템플레이트 및 결정 종을 사용하지 않고 매우 간단한 젤 제조 방법을 통해서 가변 온도에서 결정의 크기를 자유롭게 조절하면서 짧은 반응 시간 내에 불순물이 함유되지 않은 100% 결정화도를 갖는 양질의 ZSM-5를 제조할 수 있다.

【대표도】

도 2a

【색인어】

가변 온도, 유기 템플레이트, 결정 종, ZSM-5

【명세서】

【발명의 명칭】

유기 템플레이트 배재하의 가변 온도를 이용한 ZSM-5의 제조방법{Method for preparing ZSM-5 using variable temperature without organic template}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 ZSM-5의 제조에 사용되는 오토클래이브를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2a는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD(X-ray diffraction diagram) 패턴을 나타낸 도면이다.

도 2b는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM(Scanning electron micrograph) 사진이다.

도 3a는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 3b는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 4a는 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 4b는 본 발명의 실시예 3에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 5a는 본 발명의 비교예 1에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 5b는 본 발명의 비교예 1에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 6a는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 6b는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 7a는 본 발명의 실시예 5에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 7b는 본 발명의 실시예 5에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 8a는 본 발명의 실시예 6에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 8b는 본 발명의 실시예 6에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 9a는 본 발명의 실시예 7에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 9b는 본 발명의 실시예 7에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 10a는 본 발명의 실시예 8에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 10b는 본 발명의 실시예 8에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 11a는 본 발명의 실시예 9에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 11b는 본 발명의 실시예 9에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 12a는 본 발명의 실시예 10에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 12b는 본 발명의 실시예 10에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 13a는 본 발명의 실시예 11에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 13b는 본 발명의 실시예 11에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 14a는 본 발명의 실시예 12에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 14b는 본 발명의 실시예 12에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 15a는 본 발명의 실시예 13에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 15b는 본 발명의 실시예 13에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 16a는 본 발명의 실시예 14에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 16b는 본 발명의 실시예 14에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 17a는 본 발명의 실시예 15에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 17b는 본 발명의 실시예 15에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 18a는 본 발명의 실시예 16에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 18b는 본 발명의 실시예 16에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 19a는 본 발명의 실시예 17에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 19b는 본 발명의 실시예 17에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 20a는 본 발명의 실시예 18에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 20b는 본 발명의 실시예 19에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

도 21a는 본 발명의 실시예 20에 따라 제조된 ZSM-5의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 21b는 본 발명의 실시예 20에 따라 제조된 ZSM-5의 SEM 사진이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <42> 본 발명은 유기 템플레이트 배재하의 가변 온도를 이용한 ZSM-5의 제조방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 유기 템플레이트 및 결정 종을 사용하지 않고 가변 온도에서 결정의 크기를 자유롭게 조절하면서 짧은 반응 시간 내에 불순물이 함유되지 않은 100% 결정화도를 갖는 양질의 ZSM-5을 얻을 수 있는 ZSM-5의 제조방법에 관한 것이다.
- <43> 1970년대 초에 실리카 함량이 높은 ZSM-5가 모빌사에서 처음으로 개발된 이래 이 물질이 가지고 있는 분자체 효과로부터 초래되는 독특한 촉매 활성 및 형상 선택성으로 인하여 이 물질에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.

- :44> 일반적인 알루미노-실리케이트 제올라이트와는 달리 ZSM-5를 제조하는 데는 다양한 종류의 유기 물질이 구조 형성을 위한 템플레이트로 사용되어 왔다. 지금까지 ZSM-5의 구조 형성에 유효한 것으로 알려진 유기 물질들 중에서 테트라 프로필 암모늄 양이온이 가장 우수한 템플레이트 효과를 띠는 것으로 알려져 왔고, 실제로 현재 시판되고 있는 ZSM-5는 대부분 상기 물질을 이용하여 합성되고 있다. 그러나 테트라 프로필 암모늄이 우수한 템플레이팅 효과를 나타내는 물질임에도 불구하고, 상기 물질을 포함한 다른 유기 물질을 템플레이트로 사용하는 것을 배제하려는 연구들이 시도되었는바, 몇몇 공정이 개발되어 있다.
- :45> 한편, 유기 템플레이트를 배제하려는 이유는 이러한 물질의 가격이 매우 비싸고, 독성이 매우 강하여 환경 오염의 위험이 높은데 첫번째 이유를 들 수 있다. 유기 템플레이트를 사용하여 ZSM-5를 합성하는 경우 미반응 물질 속에 함유된 독성의 유기 물질을 처리하는데 따른 이차 비용이 필수적이고 환경 오염의 위험이 매우 높다.
- :46> 또한, 상기 유기 물질을 사용하여 제조된 ZSM-5의 결정 입자 속에 존재하는 유기 물질은 촉매로 사용하기 전에 반드시 550°C에서 하소하여 열분해 제거해야 하는데 하소에 의한 제거 과정에서 열분해가 완전히 일어나지 않는 경우에는 기공의 막힘을 초래하여 촉매 활성에 치명적인 결함을 초래할 수 있다. 또한 하소에 따른 추가적인 비용 부담 및 유기 물질의 열분해시 발생되는 배출 가스에 의한 대기 오염을 피할 수 없다.
- :47> 따라서, 상술한 난점들을 극복하기 위하여 Flanigen 등은 미국 특허 제4,257,885(1981)호에서 유기물질 배제하에 결정 종을 사용하거나 또는 사용하지 않은 상태에서 ZSM-5를 합성하는 방법을 처음 보고하였다. 그러나 상기 방법은 반응 시간이 68~120시간까지 매우 긴 단점이 있다.

- <48> Kuhl은 미국 특허 제4,565,681(1986)호에서 산 처리한 알루미나 원에 실리카 원을 혼합하여 150~200℃에서 8~48시간의 반응 시간 동안 유기 템플레이트 배제하에 ZSM-5를 합성하는 방법을 개시하였다. 또한, Klocke는 미국 특허 제5,240,892(1993)호에서 황산으로 중화시킨 실리카 전구체로부터 유기 템플레이트 배제하에 ZSM-5를 합성하는 방법을 개시하였다. 그러나 , 상기 문헌에 개시된 방법에 따르면, 결정화를 촉진시키는 결정 종을 첨가하여 비교적 높은 220℃의 온도에서 반응을 수행하였음에도 불구하고 결정화도가 단지 최고 75% 정도에 미치는 단점이 있다.
- <49> 한편, Martinez 등은 미국 특허 제5,254,327(1993)호에서 결정 종을 사용하지 않은 상태에서 유기 템플레이트 배제하에 알루미늄산 나트륨을 가성소다에 용해시켜 수용액을 만든 후 콜로이드성 실리카와 혼합하여 ZSM-5를 합성하는 방법을 소개하였으나, ZSM-5를 결정화하는데 최소 48시간 이상이 소요되는 단점이 있다.
- <50> 전술한 바와 같이, 지금까지 보고된 유기 템플레이트 배제하의 ZSM-5의 합성 방법을 요약하여 보면, 결정화를 촉진시키는 결정 종을 사용하거나 또는 적절한 겔 전구체를 형성하기 위하여 산 용액을 첨가하여 알루미나 원을 중화시키는 방법들이 적용되어 왔으며, 반응 시간이 일반적으로 길다는 단점이 있었다.
- 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】
- <51> 이에 본 발명에서는 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 광범위한 연구를 거듭한 결과, 유기 템플레이트의 배제하에서 가변 온도를 이용하여 짧은 반응 시간 내에 100% 결정화도를 갖는 양질의 ZSM-5를 제조할 수 있음을 발견하였고, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.

- 52> 따라서, 본 발명의 목적은 유기 템플레이트 및 결정 종을 사용하지 않고 결정의 크기를 자유롭게 조절하면서 짧은 반응시간 내에 경제적인 공정을 통해서 양질의 ZSM-5를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.
- 53> 본 발명의 다른 목적은 유기 템플레이트 배제시 문제로 지적되는 매우 좁은 합성 영역 대신 보다 넓은 조성 영역에서 양질의 ZSM-5를 용이하게 제조하는 방법을 제공하는데 있다.
- 54> 상기 목적 및 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제1 구체 예에 따른 ZSM-5의 제조방법은 상온에서 실리카 원, MOH(M은 알칼리 금속이온 또는 알칼리 토금속 이온) 및 물을 혼합하여 얻은 제1수용액, 및 알루미나 원, MOH 및 물을 혼합하여 얻은 제2수용액의 혼합물에 물을 더욱 첨가하여 SiO_2 100몰에 대해서 M_2O 7~14몰, H_2O 1500~4200몰, 및 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 20~100이 되도록 출발 조성을 조절하여 180~190°C의 온도에서 2~20시간 동안 반응시켜 핵 생성 반응을 유도한 다음, 150~170°C에서 10~200시간 동안 결정화 반응시키는 것을 특징으로 한다.
- 55> 상기 목적 및 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제2구체 예에 따른 ZSM-5의 제조방법은 상온에서 실리카 원, MOH(M은 알칼리 금속이온 또는 알칼리 토금속 이온), 및 물을 혼합한 수용액에 알루미나 원 수용액을 첨가한 후, 물을 더욱 첨가하여 SiO_2 100몰에 대해서 M_2O 7~14몰, H_2O 1500~4200몰, 및 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 20~100이 되도록 출발 조성을 조절하여 180~190°C의 온도에서 2~20시간 동안 반응시켜 핵 생성 반응을 유도한 다음, 150~170°C에서 10~200시간 동안 결정화 반응시키는 것을 특징으로 한다.
- 【발명의 구성 및 작용】
- 56> 이하 본 발명을 첨부된 도면을 참조하여 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

- 57> 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 유기 템플레이트 및 결정화 촉진제인 결정 종의 배제
하에서 결정화 반응 온도에 따라 10시간에서 많게는 약 200시간 내에서 가변 온도를 이용하여
100% 결정화도 및 결정의 크기를 임의로 조절할 수 있는 양질의 ZSM-5를 제조하는 방법이 제공
된다.
- 58> 본 발명에 따르면, 가변 온도를 이용하여 핵 생성 반응을 유도한 후, 결정화 반응이
100% 진행되는 시점까지 결정화 반응시킴으로써 촉매 활성에 매우 중요한 결정의 크기를 자유
롭게 조절할 수 있는 양질의 ZSM-5를 얻을 수 있다.
- 59> 또한, 본 발명에서는 기존의 방법들과 달리 혼합 방법을 달리하여 유기 템플레이트 배제
시 문제로 지적되는 매우 좁은 합성 영역대신 보다 넓은 조성 영역에서 양질의 ZSM-5를 용이하
게 합성할 수 있다.
- 60> 본 발명의 제1 구체 예에 따르면, 본 발명의 ZSM-5의 제조방법은 상온에서 실리카 원,
MOH(M은 알칼리 금속이온 또는 알칼리 토금속 이온) 및 물을 혼합하여 제1수용액을 얻는다.
그 다음, 알루미나 원, MOH 및 물을 혼합하여 제2수용액을 얻은 후, 이를 상기 제1수용액에 첨
가한 후, 잔여 분의 물을 더욱 첨가하여 혼합하여 반응시키는 매우 간단한 방법으로 젤 용액을
제조할 수 있다.
- 61> 또한, 본 발명의 제2 구체 예에 따르면, 본 발명의 ZSM-5의 제조방법은 상온에서 실리카
원, MOH, 및 물을 혼합한 수용액에 알루미나 원 수용액을 첨가한 후, 물을 더욱 첨가하여 반응
시키는 매우 간단한 방법으로 젤 용액을 제조할 수 있다.
- 62> 따라서, 상기 본 발명의 ZSM-5의 제조방법에 따르면, 산에 의한 중화 또는 용해시 가열
이 필요하지 않은 장점이 있다.

- <63> 한편, 결정의 크기는 촉매 반응에서 매우 중요한데, 특히 반응물과 생성물이 제올라이트 기공 내에서 빠르게 확산되어야 하는 촉매 반응의 경우에는 결정의 크기가 작을수록 바람직하다. 따라서, 수열 반응에 의하여 유기 템플레이트 배제하에서 ZSM-5를 합성시 생성되는 결정의 크기를 임의로 조절할 수 있어야 한다.
- <64> 또한, 알루미나 원이나 실리카 원을 산 용액으로 중화시키는 과정을 거치는 경우 황산나트륨과 같은 침전물이 생성되기 때문에 조성의 일관성을 유지하기 힘들고 따라서 순수한 양질의 ZSM-5의 합성을 위해 필수적인 조성을 정확하게 조절하기 힘든 문제점이 있다.
- <65> 따라서, 본 발명에서는 간단한 반응물의 혼합 방법과 가변 온도하에서 반응시킴으로써 이러한 문제점을 일시에 해결할 수 있다.
- <66> 본 발명에서는 조성의 최적화를 위하여 SiO_2 100몰에 대해서 M_2O 7~14몰, H_2O 1500~4200몰, 및 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 20~100이 되도록 출발 조성을 조절한다.
- <67> 상기 M은 나트륨(Na), 리튬(Li), 포타슘(K), 씨슘(Ce) 및 칼슘(Ca) 등의 알칼리 금속이 온 또는 알칼리 토금속 이온 모두 가능하며, 특히 나트륨이 가장 바람직하다.
- <68> 한편, 본 발명에 사용되는 실리카 원으로는 콜로이드성 실리카, 예를 들어 40증량%의 Ludox As-40(Dupont Chem. Co.)를 주원료로 사용할 수 있으나, 규산나트륨, 화이트 카본, 및 보헤마이트 등도 사용할 수 있다.
- <69> 또한, 본 발명에 사용되는 알루미늄은 유기 템플레이트가 배제되는 경우 핵 생성에 매우 중요한 역할을 하는 성분으로서, 상기 알루미나 원으로는 알루미늄산 나트륨 및 수산화알루미늄 등이 있다.

- 70> 이때, 상기 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비는 20~100인 것이 바람직하며, 상기 몰비가 20 미만이면 모더나이트 상이 생성되는 어려움이 있고, 100을 초과하면 핵 생성 자체가 어려운 단점이 있다 특히, Klocke에 의한 미국 특허 제5,240,892호에는 ZSM-5의 생성을 위해서 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 50 이하가 가장 바람직하다고 보고되어 있지만, 본 발명의 경우에는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 50 이상에서도 100%의 결정화도 및 모플로지(morphology)가 매우 우수한 ZMS-5를 합성할 수 있는 장점이 있다.
- 71> 한편, 본 발명에 사용되는 물은 수열 합성에서 매우 중요한 물질로서 바람직하게는 종류 수가 좋다. 상기 물의 양은 결정화 반응에도 매우 큰 영향을 미치는데, 본 발명에서 사용되는 물의 함량은 1500~4200몰이 바람직하다. 이때, 상기 물의 함량이 4200몰을 초과하면 결정화 도가 저하되며, 특히 수율이 떨어지고, 결정화 반응 시간이 증가하는 문제가 발생한다.
- 72> 상술한 바와 같이, 본 발명에 따라 적절한 조성비로 혼합된 원료 혼합물을 도 1에 도시한 바와 같은 장치, 예를 들어 샘플 채취구가 장착된 300㎖의 오토클래이브에서 150~250rpm의 교반 속도를 유지하면서 반응시킨다.
- 73> 본 발명에 따르면, 우선 핵 생성 반응을 유도하기 위하여 상기 원료 혼합물을 180~190 ℃의 온도에서 2~20시간 동안 반응시킨다. 이때, 상기 반응 온도가 180℃ 미만이면 급속한 핵생성반응이 일어나기 힘들고, 190℃를 초과하면 결정화 반응에 의한 결정성장이 일어난다. 또한, 상기 반응 시간이 2시간 미만이면 충분한 핵생성 반응이 일어나지 않아 결정화 반응시간 을 지연시키고, 20시간을 초과하면 결정성장에 의한 입도 조절이 어려워진다.
- 74> 그 다음, 상기 핵 생성 반응이 유도된 반응 혼합물을 150~170℃에서 결정화 반응이 100% 진행되는 시점까지, 바람직하게는 10~200시간 동안, 더욱 바람직하게는 14~70시간 동안 결정화 반응시킨다. 이때, 상기 반응 온도가 150℃ 미만이면 100% 결정화 도달하는 시간이

지연되고, 170℃를 초과하면 결정의 입도 조절이 어려워진다. 또한, 상기 반응 시간이 10시간 미만이면 100% 결정화도에 도달하기 어렵고, 200시간을 초과하면 결정화도의 변화(증가 또는 감소)가 없다.

- 75> 전술한 바와 같이, 본 발명의 방법에 따라 제조된 ZSM-5은 매우 좁은 입도 분포로 평균 결정 크기가 1~6 μm 의 사이에서 자유롭게 조절될 수 있고, 좀 더 바람직하게는 1~2 μm 의 평균 결정 크기를 갖는다. 또한, 상기 본 발명에 따라 제조된 ZSM-5은 육방정(hexagonal) 결정 형태를 갖는다.
- 76> 한편, 상술한 바와 같은 과정을 통해서 얻은 생성물의 상규명 및 결정화도의 계산은 X선 회절 분석장치(Rigaku Model D/Max III)를 이용하여 ZSM-5의 특성 피크(peak)에 해당하는 2Θ 7°~9° 및 22°~25°의 데이터를 수집함으로써 수행된다.
- 77> 또한, ZSM-5의 결정구조 속에 존재하는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비를 알아보기 위하여 XRF 분석을 수행하고, 각 생성물들의 비표면적을 측정하기 위하여 BET(Micrometrics Co., ASAP 2010) 분석을 수행한다.
- 78> 이하 실시예를 통해 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보지만, 하기 예에 본 발명의 범주 가 한정되는 것은 아니다.
- 79> [실시예 1]
- 80> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 60g을 넣고 50rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 300rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 1.65g을 넣고 증류수 48.8g 및 10중량%의 NaOH 용액 8.8g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난

후 비이커 2의 용액과 잔여 증류수 18.8g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 300㎖의 텤플론 용기에 옮긴 후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 1시간 동안 승온시킨 후, 2시간 유지한 후 150℃로 다시 냉각시킨 후 150℃에서 40시간 반응을 수행하였다.

31> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클래이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 도 2a에 나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 0.2㎛인 멤브레인 필터를 이용하여 여과 분리한 후 증류수로 충분히 여과한 후 100℃에서 10시간 건조하여 다음과 같이 특성 분석을 하였다.

82> 반응물의 몰 비는 다음과 같다.

83> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=67$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2250$

84> 이로부터 얻은 생성물의 BET 표면적을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 도 2b는 얻어진 생성물에 대한 SEM(Scanning electron micrograph)으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않음을 알 수 있다.

85> [실시예 2]

86> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 60g을 넣고 50rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 300rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.0g을 넣고 증류수 49.4g 및 10중량%의 NaOH 용액 7.5g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 비이커 2의 용액과 잔여 증류수 19.4g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하

였다. 혼합이 끝난 후 300㎖의 테플론 용기에 옮긴 후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 1시간 동안 승온시킨 후, 2시간 유지한 후 150℃로 다시 냉각 시킨 후 150℃에서 35시간 반응을 수행하였다.

<87> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클레이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 도 3a에 나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 $0.2\mu\text{m}$ 인 멤브레인 필터를 이용하여 여과 분리한 후 증류수로 충분히 여과한 후 100℃에서 10시간 건조하여 특성 분석을 하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<88> 반응물의 물 비는 다음과 같다.

<89> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=56$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2250$

<90> 도 3b는 얻어진 생성물에 대한 SEM으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.

<91> [실시예 3]

<92> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 60g을 넣고 50rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 300rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.2g을 넣고 증류수 57g 및 10중량%의 NaOH 용액 1.8g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 비이커 2의 용액과 잔여 증류수 27g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 300㎖의 테플론 용기에 옮긴 후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서

반응 온도를 190℃까지 1시간 동안 승온시킨 후 2시간 유지한 후 150℃로 다시 냉각시킨 후 150℃에서 35시간 반응을 수행하였다.

:93> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클래이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 도 4a에 나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 $0.2\mu\text{m}$ 인 멤브레인 필터를 이용하여 여과 분리한 후 증류수로 충분히 여과한 후 100℃에서 10시간 건조하여 특성 분석을 하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

:94> 반응물의 물 비는 다음과 같다.

:95> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.10$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2250$

:96> 도 4b는 얻어진 생성물에 대한 SEM으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.

:97> [비교예 1]

:98> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 60g을 넣고 50rpm으로 교반을 하면서 10중량% NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 300rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.2g을 넣고 증류수 46g 및 10중량%의 NaOH 용액 6.6g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 비이커 2의 용액과 잔여 증류수 16g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 300㎖의 테플론 용기에 옮긴 후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 1시간 동안 승온시킨 후 190℃에서 9시간 반응을 수행하였다.

- 9> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클래이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 도 5a에 나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 $0.2\mu\text{m}$ 인 멤브레인 필터를 이용하여 여과 분리한 후 증류수로 충분히 여과한 후 100°C 에서 10시간 건조하여 특성 분석을 하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- 10> 반응물의 몰 비는 다음과 같다.
- 01> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2250$
- 02> 도 5b는 얻어진 생성물에 대한 SEM으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.
- 03> [실시예 4]
- 04> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 60g을 넣고 50rpm으로 교반을 하면서 10중량% NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 300rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.2g을 넣고 증류수 46g 및 10중량%의 NaOH 용액 6.6g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 비이커 2의 용액과 잔여 증류수 16g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 300ml의 테플론 용기에 옮긴 후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190°C 까지 1시간 동안 승온시킨 후 2시간 유지한 후 150°C 로 다시 냉각시킨 후 150°C 에서 30시간 반응을 수행하였다.
- 105> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클래이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 도 6a에

나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 $0.2\mu\text{m}$ 인 멤브레인 필터를 이용하여 여과 분리한 후 중류수로 충분히 여과한 후 100°C 에서 10시간 건조하여 특성 분석을 하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

- 06> 반응물의 몰 비는 다음과 같다.
- 07> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2250$
- 08> 도 6b는 얻어진 생성물에 대한 SEM으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.
- 09> [실시예 5]
- 10> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 60g을 넣고 50rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 중류수 30g을 첨가하고 300rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.2g을 넣고 중류수 46g 및 10중량%의 NaOH 용액 14.6g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 비이커 2의 용액과 잔여 중류수 16g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 300ml의 테플론 용기에 옮긴 후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190°C 까지 1시간 동안 승온시킨 후 2시간 유지한 후 150°C 로 다시 냉각시킨 후 150°C 에서 30시간 반응을 수행하였다.
- 111> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클래이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 도 7a에 나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 $0.2\mu\text{m}$ 인 멤브레인 필터를 이용하여 여과 분리

한 후 증류수로 충분히 여과한 후 100℃에서 10시간 건조하여 특성 분석을 하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

- 12> 반응물의 몰 비는 다음과 같다.
- 13> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.14$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2250$
- 14> 도 7b는 얻어진 생성물에 대한 SEM으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.
- 15> [실시 예 6]
- 16> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 60g을 넣고 50rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 17.8g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 300rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.8g을 넣고 증류수 54g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 비이커 2의 용액과 잔여 증류수 14g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 300ml의 테플론 용기에 옮긴 후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 1시간 동안 승온시킨 후 2시간 유지한 후 150℃로 다시 냉각시킨 후 150℃에서 36시간 반응을 수행하였다.
- 17> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클래이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 표 8a에 나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 $0.2\mu\text{m}$ 인 맴브레인 필터를 이용하여 여과 분리한 후 증류수로 충분히 여과한 후 100℃에서 10시간 건조하여 특성 분석을 하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

- 18> 반응물의 물 비는 다음과 같다.
- 19> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.09$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2250$
- 20> 도 8b는 얻어진 생성물에 대한 SEM으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.
- 21> [실시예 7]
- 22> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 60g을 넣고 50rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 300rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.8g을 넣고 증류수 47g 및 10중량%의 NaOH 용액 12.4g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 비이커 2의 용액과 잔여 증류수 17g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 300ml의 테플론 용기에 옮긴 후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190°C까지 1시간 동안 승온시킨 후 2시간 유지한 후 150°C로 다시 냉각시킨 후 150°C에서 30시간 반응을 수행하였다.
- 23> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클래이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 도 9a에 나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 $0.2\mu\text{m}$ 인 멤브레인 필터를 이용하여 여과 분리한 후 증류수로 충분히 여과한 후 100°C에서 10시간 건조하여 특성 분석을 하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- 124> 반응물의 물 비는 다음과 같다.
- 125> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.14$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2250$

- 6> 도 9b는 얻어진 생성물에 대한 SEM으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.
- 7> [실시예 8]
- 8> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 60g을 넣고 50rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 중류수 30g을 첨가하고 300rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 3.3g을 넣고 중류수 51.6g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 비이커 2의 용액과 잔여 중류수 21.6g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 300ml의 테플론 용기에 옮긴 후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190°C까지 1시간 동안 승온시킨 후 2시간 유지한 후 150°C로 다시 냉각시킨 후 150°C에서 42시간 반응을 수행하였다.
- 29> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클레이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 도 10a에 나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 $0.2\mu\text{m}$ 인 멤브레인 필터를 이용하여 여과 분리한 후 중류수로 충분히 여과한 후 100°C에서 10시간 건조하여 특성 분석을 하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- .30> 반응물의 물 비는 다음과 같다.
- .31> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2250$
- l32> 도 10b는 얻어진 생성물에 대한 SEM으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.

33> [실시예 9]

34> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 90g을 넣고 50rpm으로 교반을 하면서 10중량% NaOH 용액 35g을 서서히 가한 후, 증류수 36.9g을 첨가하고 300rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 5.0g을 넣고 증류수 36.9g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 비이커 2의 용액을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 300ml의 테플론 용기에 옮긴 후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190°C까지 1시간 동안 승온시킨 후 2시간 유지한 후 150°C로 다시 냉각시킨 후 150°C에서 36시간 반응을 수행하였다.

35> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클래이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 도 11a에 나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 $0.2\mu\text{m}$ 인 맴브레인 필터를 이용하여 여과 분리한 후 증류수로 충분히 여과한 후 100°C에서 10시간 건조하여 특성 분석을 하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

36> 반응물의 물 비는 다음과 같다.

37> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1500$

38> 도 11b는 얻어진 생성물에 대한 SEM으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.

39> [실시예 10]

40> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 60g을 넣고 50rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 300rpm으로 3시간 동안

교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 3.9g을 넣고 중류수 52.3g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 비이커 2의 용액과 잔여 중류수 22.3g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 300ml의 테플론 용기에 옮긴 후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190°C까지 1시간 동안 승온시킨 후 2시간 유지한 후 150°C로 다시 냉각시킨 후 150°C에서 42시간 반응을 수행하였다.

- 41> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클래이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 도 12a에 나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 0.2μm인 멤브레인 필터를 이용하여 여과 분리한 후 중류수로 충분히 여과한 후 100°C에서 10시간 건조하여 특성 분석을 하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- 42> 반응물의 몰 비는 다음과 같다.
- 43> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=29$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2250$
- 44> 도 12b는 얻어진 생성물에 대한 SEM으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.
- 45> [실시 예 11]
- 46> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 60g을 넣고 50rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 14.4g을 서서히 가한 후, 중류수 30g을 첨가하고 300rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 4.4g을 넣고 중류수 56g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 비이커 2의 용액과 잔여 중류수

26g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 300ml의 테플론 용기에 옮긴 후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 1시간 동안 승온시킨 후 2시간 유지한 후 150℃로 다시 냉각 시킨 후 150℃에서 66시간 반응을 수행하였다.

47> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클레이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 도 13a에 나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 $0.2\mu\text{m}$ 인 멤브레인 필터를 이용하여 여과 분리한 후 증류수로 충분히 여과한 후 100℃에서 10시간 건조하여 특성 분석을 하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

48> 반응물의 물 비는 다음과 같다.

49> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.10$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2250$

50> 도 13b는 얻어진 생성물에 대한 SEM으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.

51> [실시 예 12]

52> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 60g을 넣고 50rpm으로 교반을 하면서 10중량%의 NaOH 용액 7.4g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 300rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 5.0g을 넣고 증류수 59g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 비이커 2의 용액과 잔여 증류수 29g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 300ml의 테플론 용기에 옮긴

후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 1시간 동안 승온시킨 후 10시간 유지한 후 150℃로 다시 냉각 시킨 후 150℃에서 96시간 반응을 수행하였다.

- i3> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클래이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 도 14a에 나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 $0.2\mu\text{m}$ 인 멤브레인 필터를 이용하여 여과 분리한 후 중류수로 충분히 여과한 후 100℃에서 10시간 건조하여 특성 분석을 하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- 54> 반응물의 몰 비는 다음과 같다.
- 55> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=22$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.085$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2250$
- 56> 도 14b는 얻어진 생성물에 대한 SEM으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.
- 57> [실시예 13]
- 58> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 60g을 넣고 50rpm으로 교반을 하면서 중류수 30g을 첨가하고 300rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 5.5g을 넣고 중류수 62g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 비이커 2의 용액과 잔여 중류수 32g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 300ml의 텐플론 용기에 옮긴 후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 1시간 동안 승온시킨 후 20시간 유지한 후 150℃로 다시 냉각시킨 후 150℃에서 200시간 반응을 수행하였다.

- .59> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클래이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 도 15a에 나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 $0.2\mu\text{m}$ 인 멤브레인 필터를 이용하여 여과 분리한 후 중류수로 충분히 여과한 후 100°C 에서 10시간 건조하여 특성 분석을 하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- .60> 반응물의 몰 비는 다음과 같다.
- .61> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.07$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2250$
- .62> 도 15b는 얻어진 생성물에 대한 SEM으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.
- .63> [실시예 14]
- .64> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 60g을 넣고 50rpm으로 교반을 하면서 10중량% NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 중류수 30g을 첨가하고 300rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.2g을 넣고 중류수 65g 및 10중량%의 NaOH 용액 8.2g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 비이커 2의 용액과 잔여 중류수 35g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 300ml의 테플론 용기에 옮긴 후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190°C 까지 1시간 동안 승온시킨 후 2시간 유지한 후 165°C 로 다시 냉각시킨 후 165°C 에서 19시간 반응을 수행하였다.
- .165> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클래이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 도 16a

에 나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 $0.2\mu\text{m}$ 인 멤브레인 필터를 이용하여 여과 분리한 후 중류수로 충분히 여과한 후 100°C 에서 10시간 건조하여 특성 분석을 하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

.66> 반응물의 몰 비는 다음과 같다.

.67> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.12$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2700$

.68> 도 16b는 얻어진 생성물에 대한 SEM으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.

.69> [실시예 15]

.70> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 60g을 넣고 50rpm으로 교반을 하면서 10중량% NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 중류수 30g을 첨가하고 300rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.2g을 넣고 중류수 65g 및 10중량%의 NaOH 용액 9.8g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 비이커 2의 용액과 잔여 중류수 35g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 300ml의 텤플론 용기에 옮긴 후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190°C 까지 1시간 동안 승온시킨 후 2시간 유지한 후 165°C 로 다시 냉각시킨 후 165°C 에서 30시간 반응을 수행하였다.

.71> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클래이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 도 17a에 나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 $0.2\mu\text{m}$ 인 멤브레인 필터를 이용하여 여과 분

리한 후 중류수로 충분히 여과한 후 100℃에서 10시간 건조하여 특성 분석을 하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

72> 반응물의 물 비는 다음과 같다.

73> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.125$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2700$

74> 도 17b는 얻어진 생성물에 대한 SEM으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.

75> [실시예 16]

76> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 60g을 넣고 50rpm으로 교반을 하면서 10중량% NaOH 용액 21.4g을 서서히 가한 후, 중류수 30g을 첨가하고 300rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.2g을 넣고 중류수 66g 및 10중량%의 NaOH 용액 6.6g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 비이커 2의 용액과 잔여 중류수 36g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 300ml의 테플론 용기에 옮긴 후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190℃까지 1시간 동안 승온시킨 후 2시간 유지한 후 150℃로 다시 냉각시킨 후 150℃에서 30시간 반응을 수행하였다.

177> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클래이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 도 18a에 나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 $0.2\mu\text{m}$ 인 멤브레인 필터를 이용하여 여과 분리한 후 중류수로 충분히 여과한 후 100℃에서 10시간 건조하여 특성 분석을 하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

- 78> 반응물의 몰 비는 다음과 같다.
- 79> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.12$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2700$
- 80> 도 18b는 얻어진 생성물에 대한 SEM으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.
- 81> [실시 예 17]
- 82> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 60 g을 넣고 50 rpm으로 교반을 하면서 10 중량% NaOH 용액 21.4 g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 300 rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.0g을 넣고 증류수 66g 및 10중량%의 NaOH 용액 5.9g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 비이커 2의 용액과 잔여 증류수 36g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 300ml의 테플론 용기에 옮긴 후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190°C까지 1시간 동안 승온시킨 후 2시간 유지한 후 165°C로 다시 냉각시킨 후 19시간 반응을 수행하였다.
- 183> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클레이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 19a에 나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 $0.2\mu\text{m}$ 인 멤브레인 필터를 이용하여 여과 분리한 후 증류수로 충분히 여과한 후 100°C에서 10시간 건조하여 특성 분석을 하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- 184> 반응물의 몰비는 다음과 같다.
- 185> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=56$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.11$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2700$

- 36> 도 19b는 얻어진 생성물에 대한 SEM으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.
- 87> [실시예 18]
- 88> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 60 g을 넣고 50 rpm으로 교반을 하면서 10 중량% NaOH 용액 21.4 g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 300 rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.0g을 넣고 증류수 64g 및 10중량%의 NaOH 용액 10.42g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 비이커 2의 용액과 잔여 증류수 34g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 300m1의 텤플론 용기에 옮긴 후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190°C까지 1시간 동안 승온시킨 후 2시간 유지한 후 165°C로 다시 냉각시킨 후 17시간 반응을 수행하였다. 실시예 2와 비교하는 경우 결정화 반응 온도를 150°C에서 165°C로 승온시켜 반응을 수행한 결과 결정화도가 100%에 도달하였고 BET 표면적은 $365 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $386\text{m}^2/\text{g}$ 으로 약 7% 향상되었다. 실시예 17과 비교하여 NaOH의 양을 증가시키는 경우 100% 결정화도를 얻는 데 필요한 반응 시간이 19시간에서 17시간으로 단축되는 결과를 얻었다.
- 189> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클레이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 20a에 나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 $0.2\mu\text{m}$ 인 멤브레인 필터를 이용하여 여과 분리한 후 증류수로 충분히 여과한 후 100°C에서 10시간 건조하여 특성 분석을 하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- 190> 반응물의 물비는 다음과 같다.

91> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=56$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.115$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2700$

92> 도 20b는 얻어진 생성물에 대한 SEM으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.

93> [실시 예 19]

94> 비이커 1에 실리카 원인 Ludox As-40 60 g을 넣고 50 rpm으로 교반을 하면서 10 중량% NaOH 용액 21.4 g을 서서히 가한 후, 증류수 30g을 첨가하고 300 rpm으로 3시간 동안 교반하였다. 비이커 2에는 알루미늄산 소다 분말 2.0g을 넣고 증류수 64g 및 10중량%의 NaOH 용액 13.6g을 첨가한 후 자석식 교반기를 이용하여 3시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 비이커 2의 용액과 잔여 증류수 33g을 비이커 1에 서서히 혼합한 후 1시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 300ml의 테플론 용기에 옮긴 후 고압 반응기를 이용하여 200rpm으로 교반하면서 반응 온도를 190°C까지 1시간 동안 승온시킨 후 2시간 유지한 후 165°C로 다시 냉각시킨 후 19시간 반응을 수행하였다.

95> 반응의 진행 정도를 확인하기 위하여 오토클레이브에 장착된 시료 채취구를 통하여 반응 중간에 일정량의 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하여 생성물을 확인한 결과를 하기 21a에 나타내었고, 반응이 완결된 후에는 기공 크기가 $0.2\mu\text{m}$ 인 멤브레인 필터를 이용하여 여과 분리한 후 증류수로 충분히 여과한 후 100°C에서 10시간 건조하여 특성 분석을 하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

196> 반응물의 몰비는 다음과 같다.

197> $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=67$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.13$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=2700$

98> 도 21b는 얻어진 생성물에 대한 SEM으로 ZSM-5 이외의 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있다.

99> 【표 1】

실시예로부터 얻어진 ZSM-5 시료들에 대한 BET 비표면적

실시예	반응시간(hrs)		SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 비율	Na ₂ O/SiO ₂ 비율	BET 표면적(m ² /g)*
	190°C	150°C			
1	2	40	67	0.115	351
2	2	35	56	0.115	365
3	2	35	50	0.10	373
4	2	30	50	0.115	379
5	2	30	50	0.14	358
6	2	36	40	0.09	375
7	2	30	40	0.14	363
8	2	42	33	0.115	364
9	2	36	33	0.115	375
10	2	42	29	0.115	362
11	2	66	25	0.10	370
12	10	70	22	0.085	387
13	20	200	20	0.07	394
실시예	반응시간(hrs)		SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 비율	Na ₂ O/SiO ₂ 비율	BET 표면적(m ² /g)*
	190°C	165°C			
14	2	19	50	0.12	379
15	2	14	50	0.125	355
16	2	20	50	0.115	387
17	2	19	56	0.11	392
18	2	17	56	0.12	386
19	2	19	67	0.13	391
비교예 1	9	0	50	0.115	370

200> * P/P₀가 0.01~0.05의 압력에서 5point를 측정한 BET 비표면적 측정치이다.

201> 상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따라 가변 온도를 이용하여 ZSM-5를 제조하는 경우, 비표면적이 350 이상을 나타내는 양질의 ZSM-5를 얻을 수 있었다. 또한, 상기 비교예 1 및 실시예 4에서, 같은 몰 조성을 이용하여 핵생성 반응 및 결정화 반응을 190°C의 동일 온도에서 합성한 비교예 1과 핵생성 반응 온도(190°C)와 결정화 반응 온도(150°C)를 달리 하여 합성한 실시예 4를 비교하는 경우, 결정의 크기에서 현격한 차이가 있는 것을 알 수 있다. 즉, 본 발명의 핵심인 가변 온도에서 합성을 수행하는 경우, 도 6b에 나타낸 바와 같이

평균 결정 크기가 약 $2\mu\text{m}$ 인 반면, 동일한 온도에서 반응을 수행하는 경우에는 도 5b에서 볼 수 있는 바와 같이 평균 결정의 크기가 $5\sim 6\mu\text{m}$ 이고, 입도 분포도 매우 넓은 것을 알 수 있다. 결론적으로, 본 발명의 방법에 따라 가변 온도를 적용하는 경우, 최종 결정 생성물의 크기 및 입도 분포의 조절이 훨씬 원활한 장점이 있는 것을 알 수 있다.

【발명의 효과】

02> 전술한 바와 같이, 본 발명에 따르면 유기 템플레이트 및 결정 종을 사용하지 않고 매우 간단한 젤 제조 방법을 통해서 가변 온도에서 결정의 크기를 자유롭게 조절하면서 짧은 반응 시간 내에 불순물이 함유되지 않은 100% 결정화도를 갖는 양질의 ZSM-5를 제조할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

상온에서 실리카 원, MOH(M은 알칼리 금속이온 또는 알칼리 토금속 이온) 및 물을 혼합하여 얻은 제1수용액, 및 알루미나 원, MOH 및 물을 혼합하여 얻은 제2수용액의 혼합물에 물을 더욱 첨가하여 SiO_2 100몰에 대해서 M_2O 7~14몰, H_2O 1500~4200몰, 및 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 20~100이 되도록 출발 조성을 조절하여 180~190°C의 온도에서 2~20시간 동안 반응시켜 핵 생성 반응을 유도한 다음, 150~170°C에서 10~200시간 동안 결정화 반응시키는 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 2】

상온에서 실리카 원, MOH(M은 알칼리 금속이온 또는 알칼리 토금속 이온), 및 물을 혼합한 수용액에 알루미나 원 수용액을 첨가한 후, 물을 더욱 첨가하여 SiO_2 100몰에 대해서 M_2O 7~14몰, H_2O 1500~4200몰, 및 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 20~100이 되도록 출발 조성을 조절하여 180~190°C의 온도에서 2~20시간 동안 반응시켜 핵 생성 반응을 유도한 다음, 150~170°C에서 10~200시간 동안 결정화 반응시키는 것을 특징으로 하는 ZSM-5의 제조방법.

【청구항 3】

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 M은 Na, Li, K, Ce 및 Ca으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 4】

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 알루미나 원은 알루미늄산 나트륨 또는 수산화 알루미늄인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 5】

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 실리카 원은 콜로이드성 실리카, 규산나트륨, 화이트 카본, 및 보헤마이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 6】

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 ZSM-5는 $1\sim6\mu\text{m}$ 의 평균 결정 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 7】

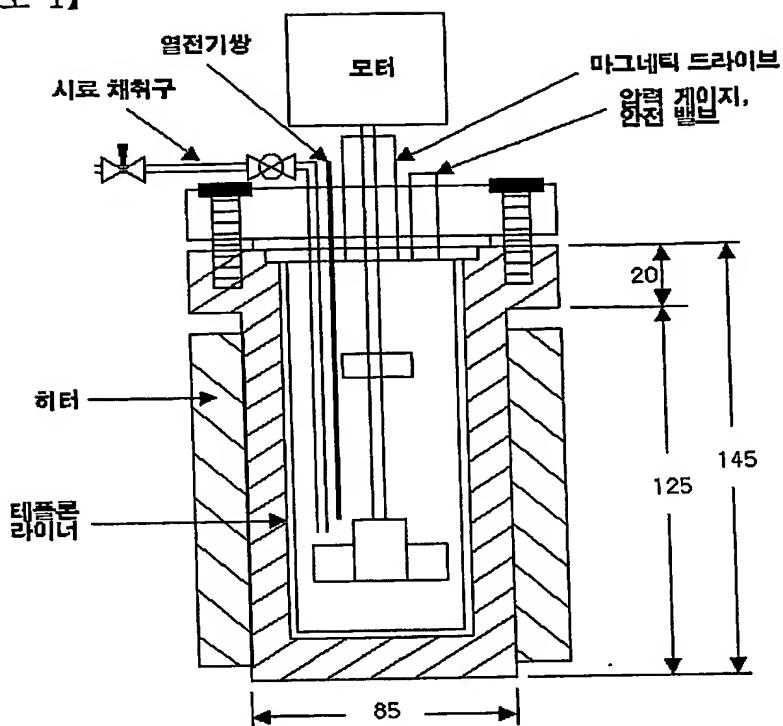
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 ZSM-5는 $1\sim2\mu\text{m}$ 의 평균 결정 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 8】

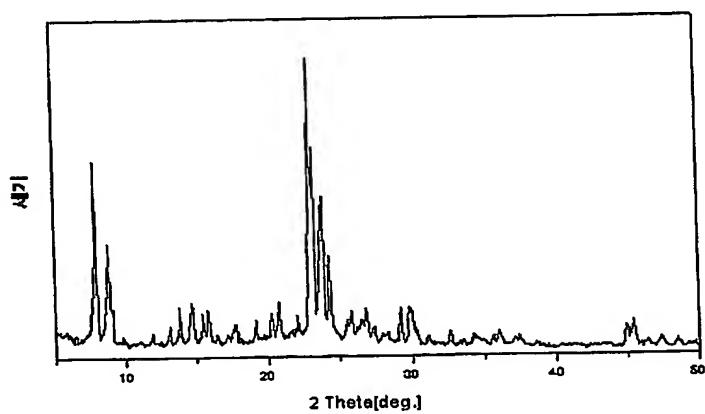
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 ZSM-5는 육방정(hexagonal)의 결정 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

【도면】

【도 1】

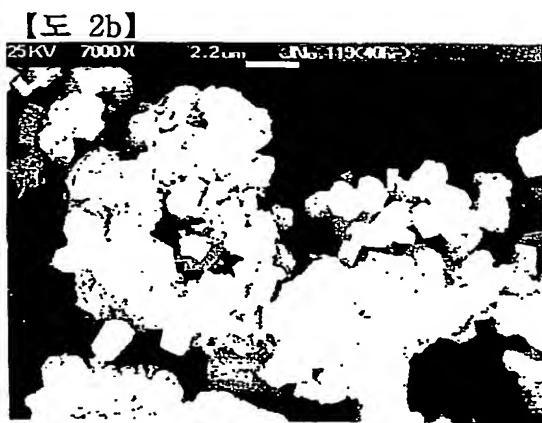


【도 2a】

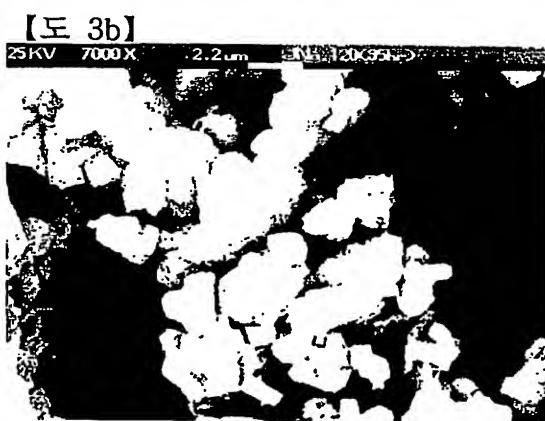
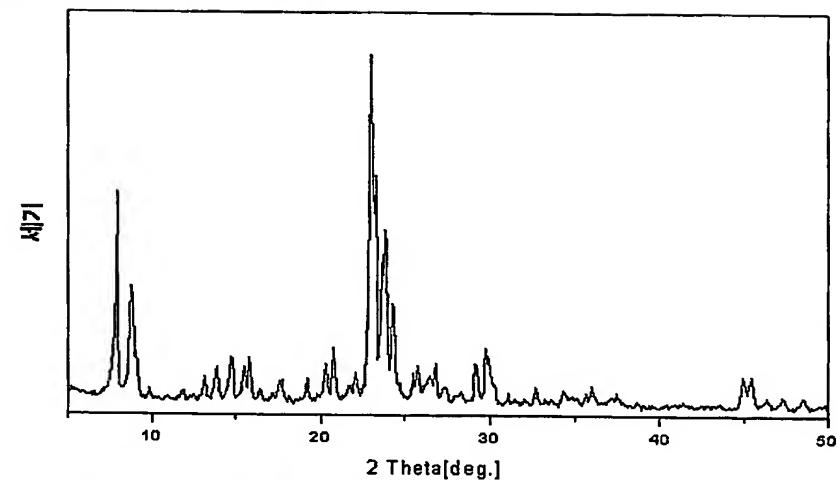


20020087217

출력 일자: 2003/11/25



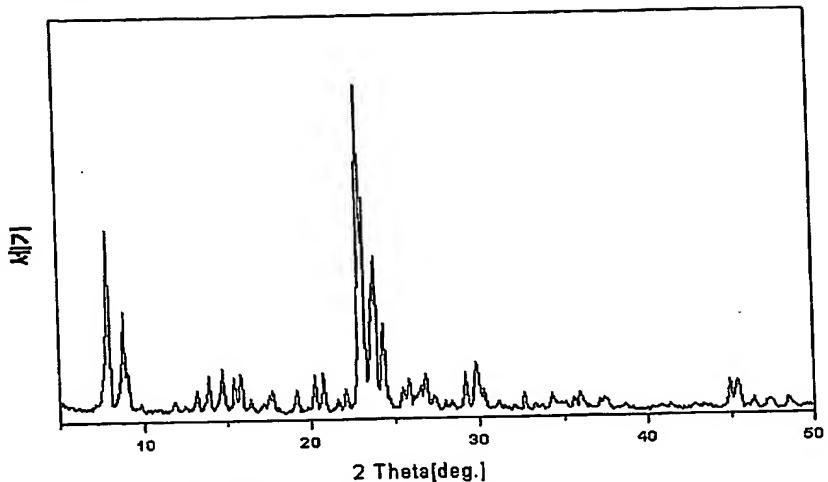
【도 3a】



20020087217

기록 일자: 2003/11/25

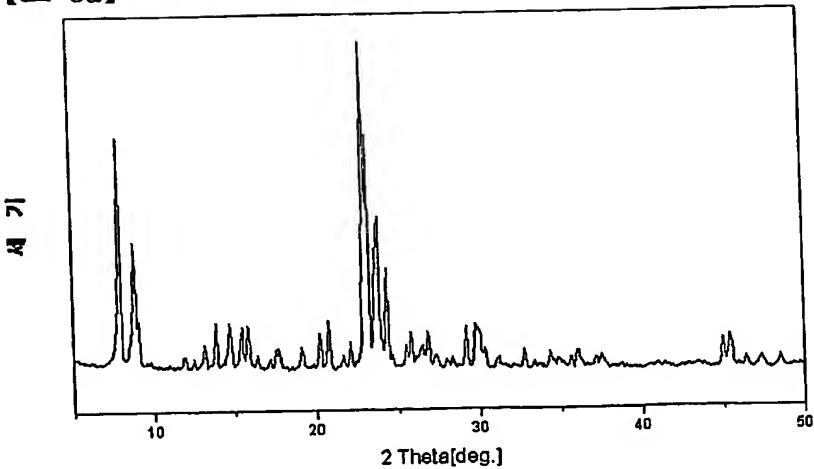
【도 4a】



【도 4b】



【도 5a】



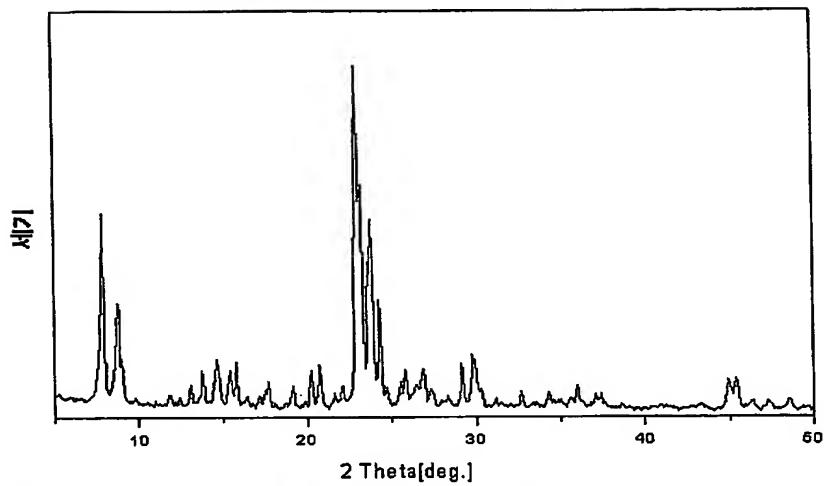
20020087217

출력 일자: 2003/11/25

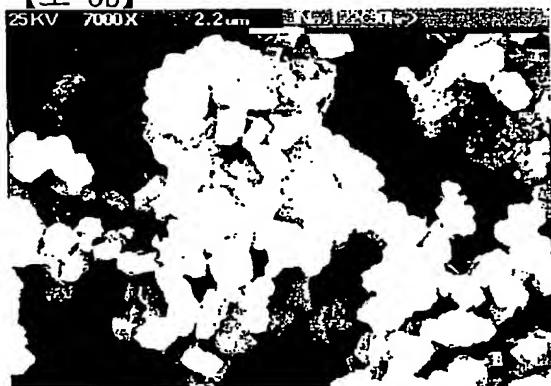
【도 5b】



【도 6a】



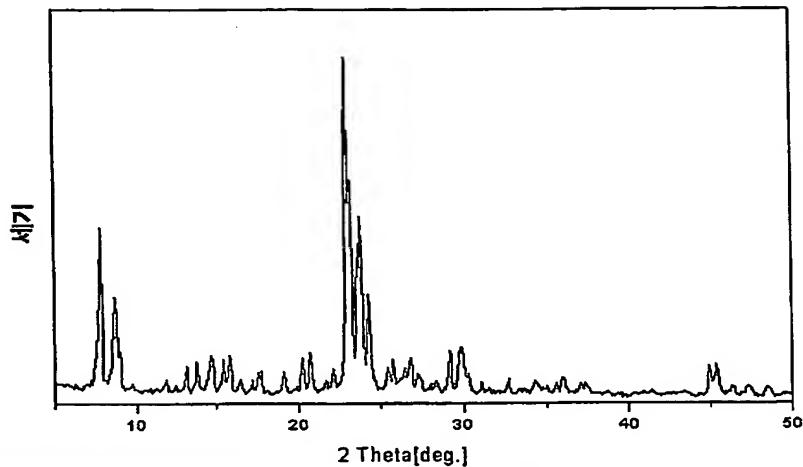
【도 6b】



20020087217

출력 일자: 2003/11/25

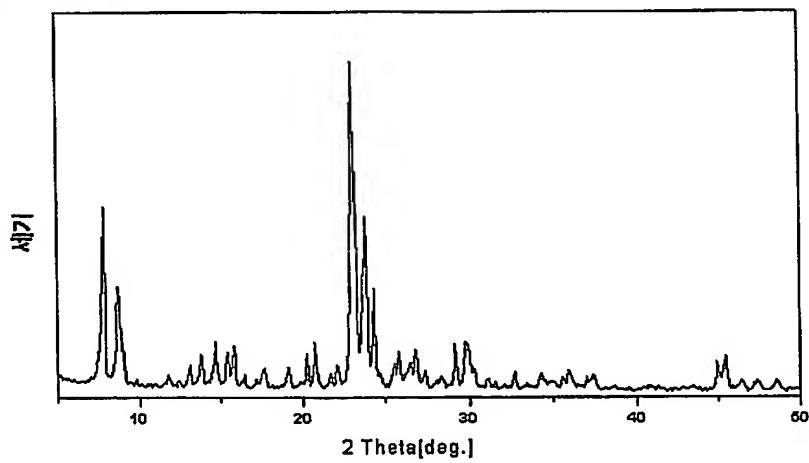
【도 7a】



【도 7b】

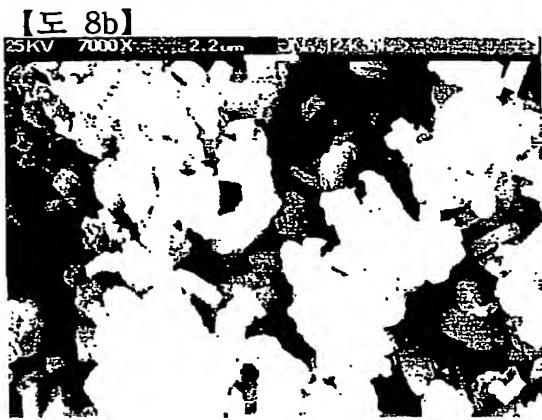


【도 8a】

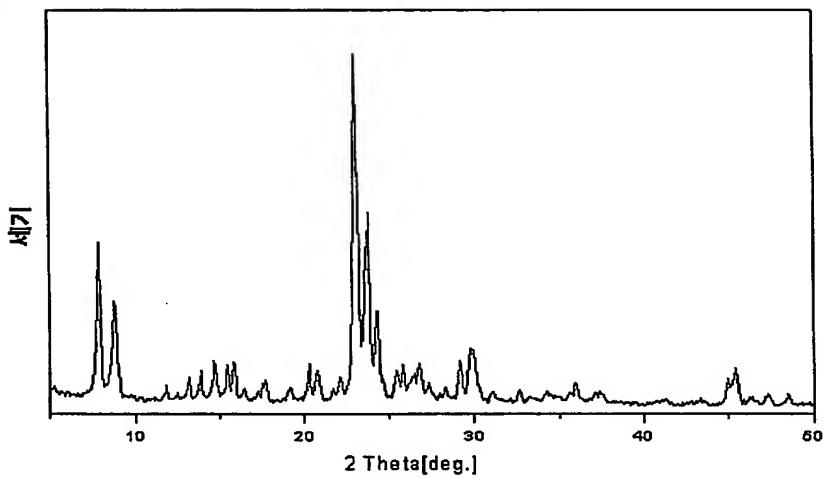


20020087217

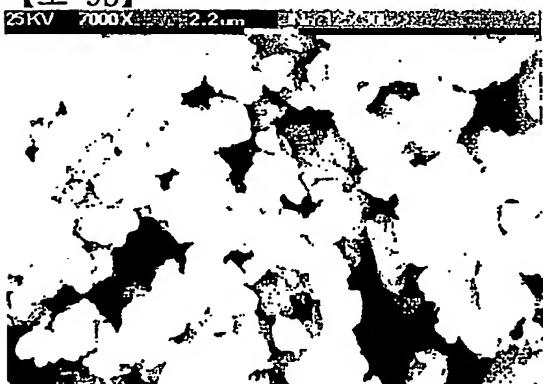
출력 일자: 2003/11/25



【도 9a】



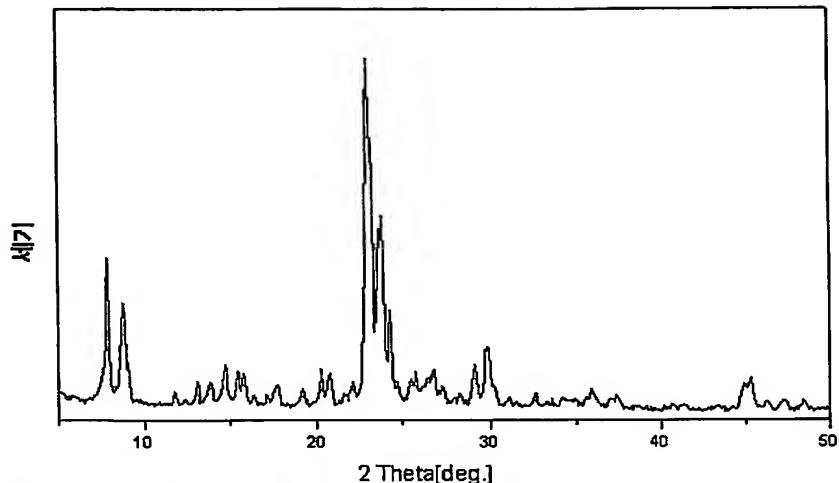
【도 9b】



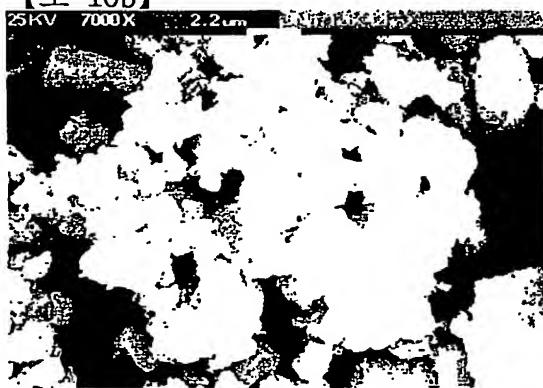
20020087217

출력 일자: 2003/11/25

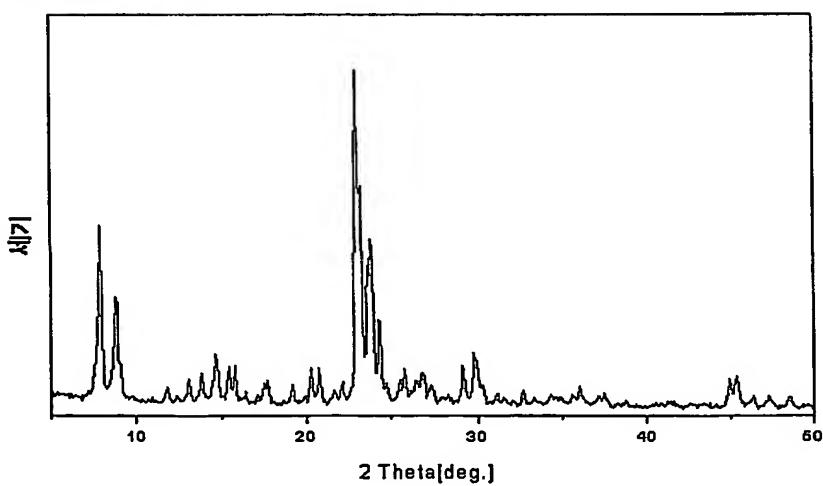
【도 10a】



【도 10b】

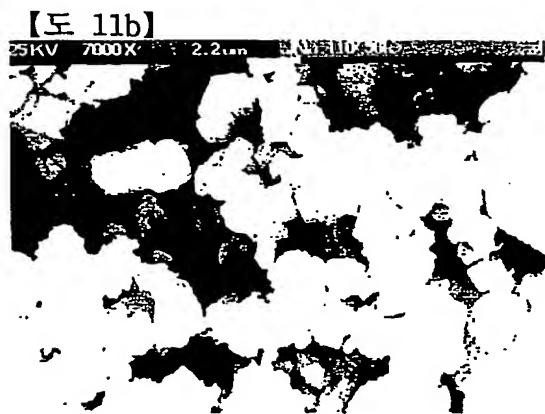


【도 11a】

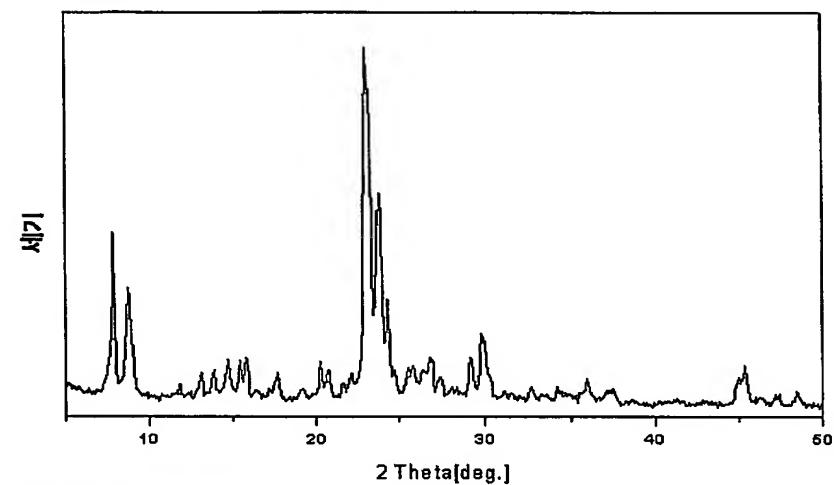


20020087217

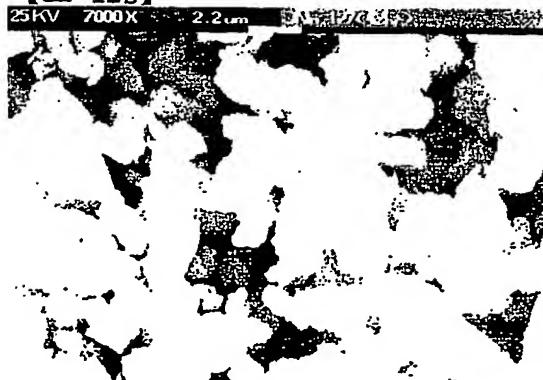
출력 일자: 2003/11/25



【도 12a】



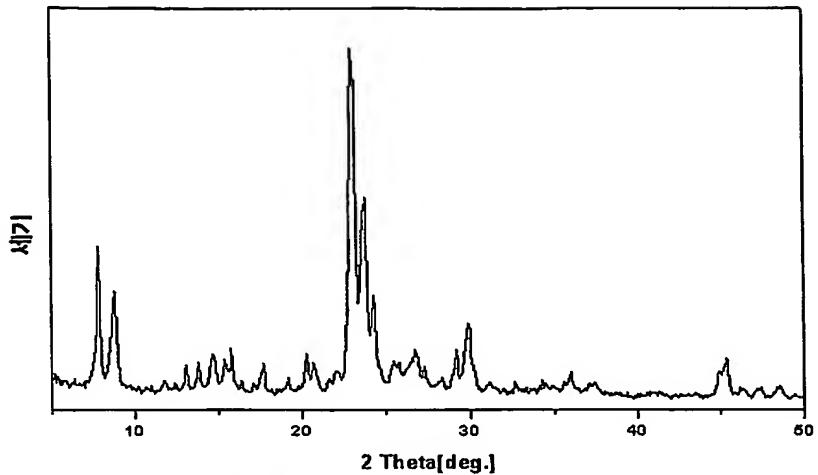
【도 12b】



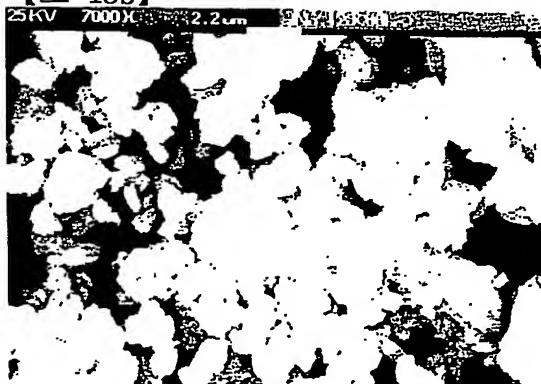
20020087217

출력 일자: 2003/11/25

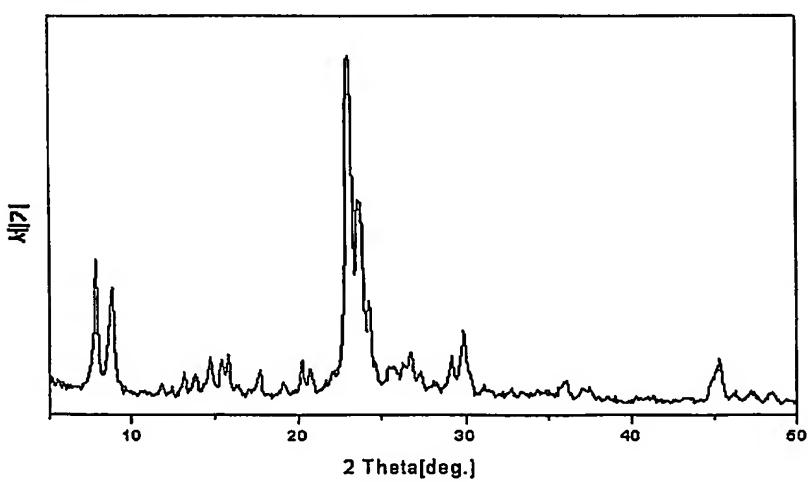
【도 13a】



【도 13b】

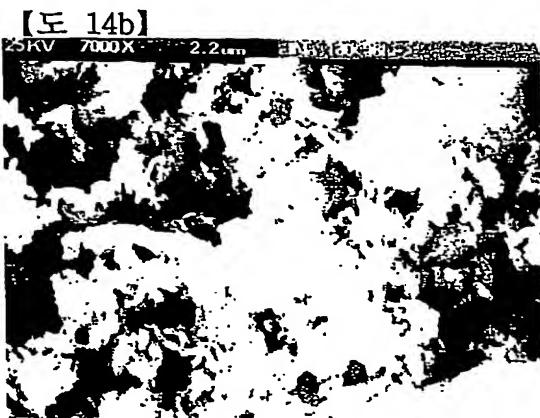


【도 14a】

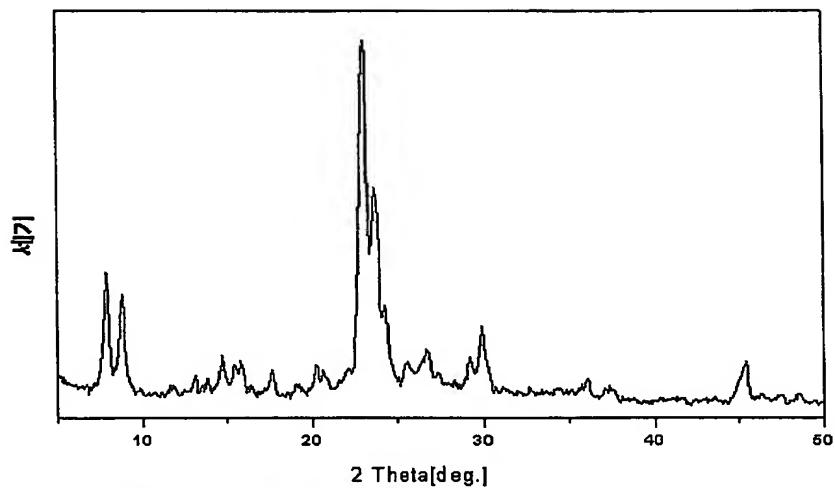


20020087217

출력 일자: 2003/11/25



【도 15a】



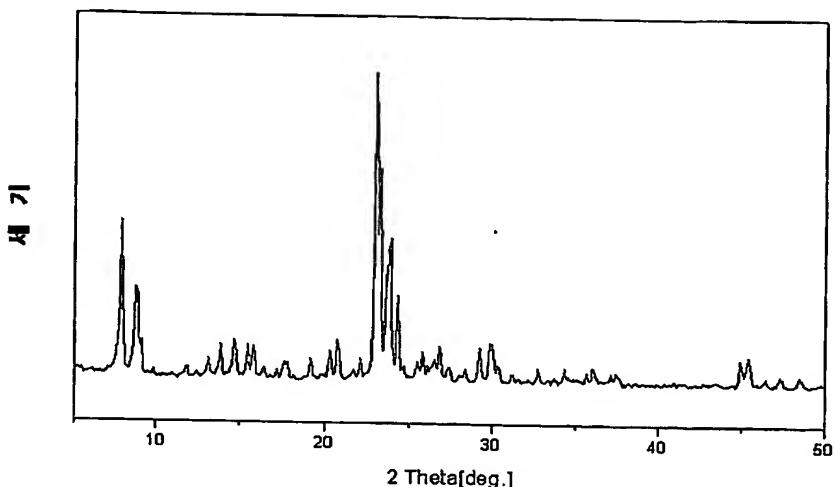
【도 15b】



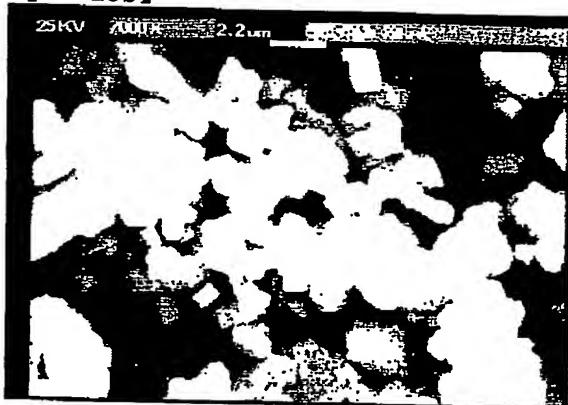
20020087217

출력 일자: 2003/11/25

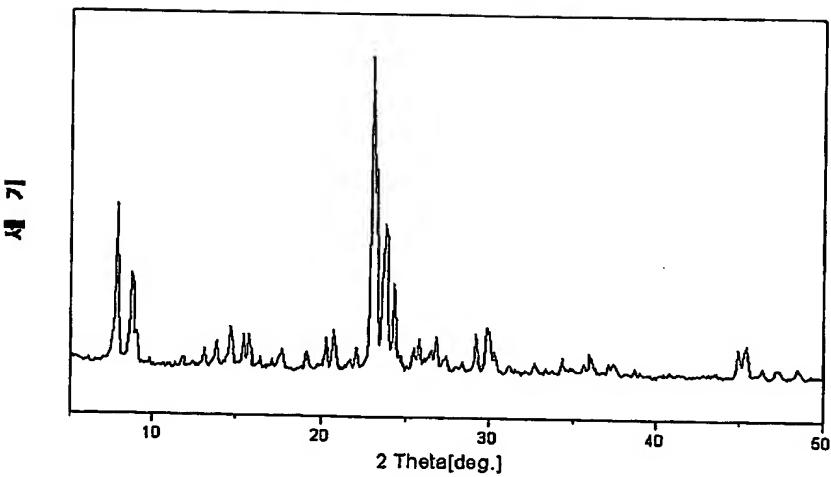
【도 16a】



【도 16b】



【도 17a】



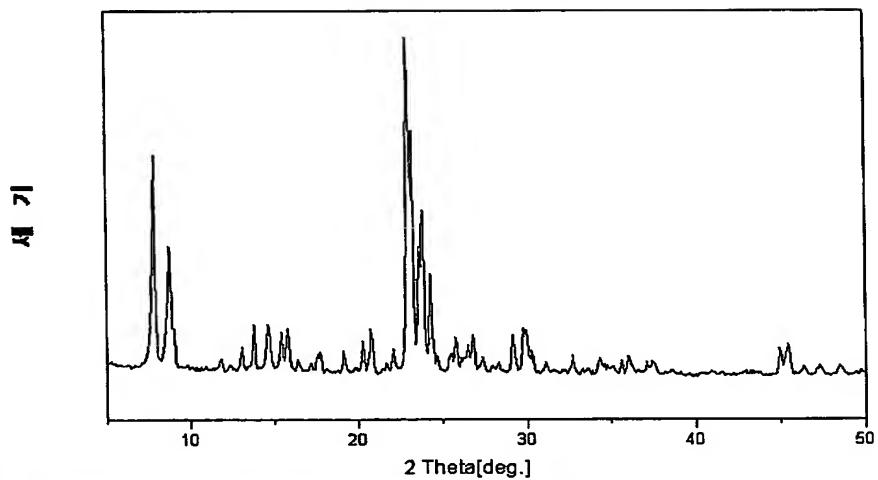
20020087217

출력 일자: 2003/11/25

【도 17b】



【도 18a】



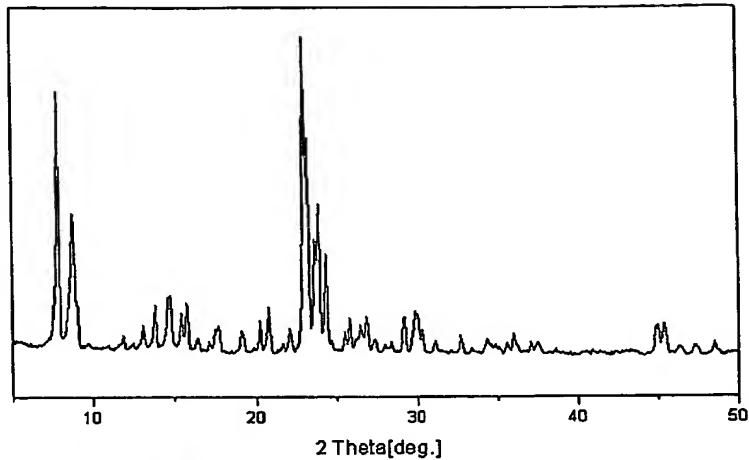
【도 18b】



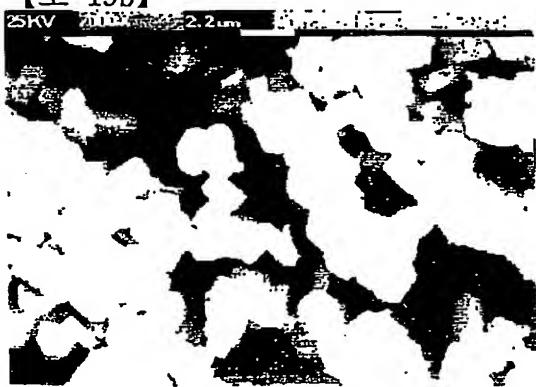
20020087217

출력 일자: 2003/11/25

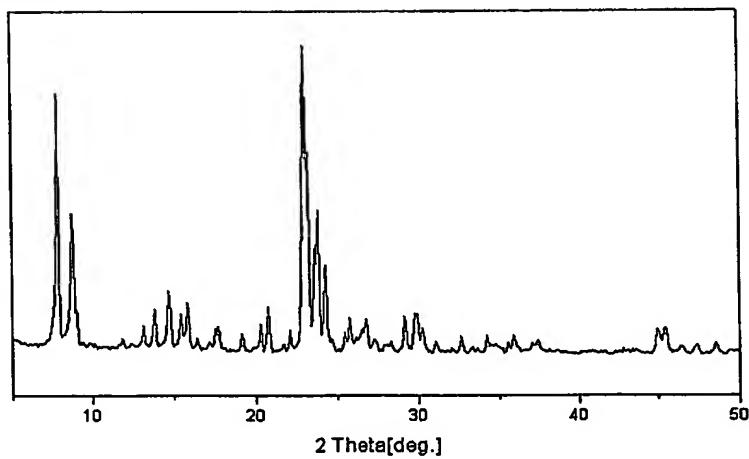
【도 19a】



【도 19b】

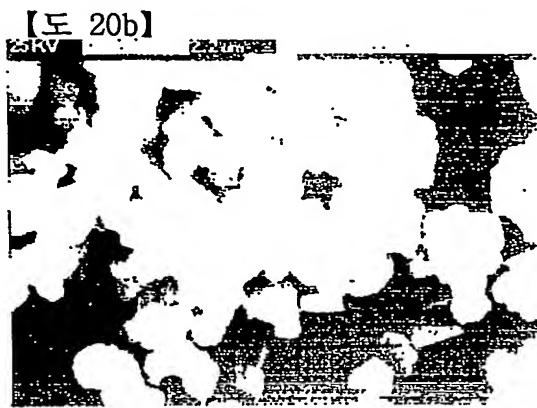


【도 20a】

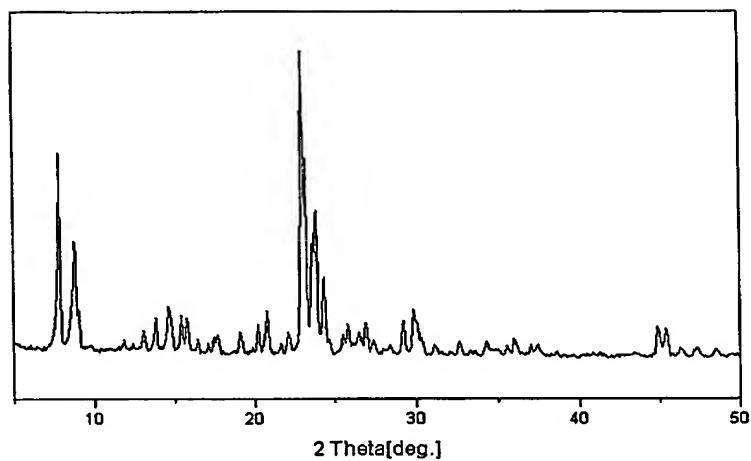


0020087217

출력 일자: 2003/11/25



【도 21a】



【도 21b】

